УДК 66.067.38:001

Н. И. Жарких, В. Н. Шилов,
С. С. Духин, Ю. Б. Борковская

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЬЕЗОДИАЛИЗА

Дальнейшее усовершенствование во многих отраслях технологии воды (опреснение соленых вод, концентрирование промышленных стоков и шахтных вод, улавливание солей ценных металлов) связано с развитием и усовершенствованием мембранных процессов. Наиболее принципиальное их преимущество по сравнению, например, с опреснением по методу дистилляции в том, что они требуют гораздо меньших затрат энергии. Уже нашли широкое промышленное применение такие процессы, как обратный осмос (ОО) [6] и электродиализ (ЭД) [1]. Целью данной работы является теоретическое рассмотрение возможностей нового, сравнительно малоизученного мембранного процесса — пьезодиализа (ПД).

1. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ПД

Для объяснения этого явления рассмотрим процессы, которые протекают в ионообменной мембране под действием перепада давления. Как известно, свойства ионообменной мембраны определяются матрицей, чаще всего полимерной, которая несет ионогенные группы. В водном растворе электролита эти группы диссоциируют и образуют фиксированные заряды, прикрепленные к матрице, и подвижные заряды противоположного знака — противоионы. Наличие фиксированных зарядов приводит к тому, что состав раствора внутри мембраны сильно отличается от состава равновесного с мембраной раствора. Ионы, заряженные одноименно с фиксированными зарядами (коионы), выталкиваются из мембраны, их концентрация понижена. Ионы, заряженные разноименно с фиксированными зарядами (противоионы), притягиваются к мембране, их концентрация повышена. Однако вытекающая из мембраны жидкость не может содержать ионы в тех же концентрациях, что и внутри мембраны, — это нарушило бы электронейтральность жидкости. В действительности на выходной стороне мембраны при фильтровании образуется тонкий слой объемного заряда, в котором концентрация противоионов повышена, а на входной стороне — такой же слой, в котором повышена концентрация коионов. Электрическое поле объемных зарядов, называемое полем потенциала течения [13, 4], препятствует прохождению противоионов и способствует прохождению коионов: величина его определяется условием электронейтральности вытекающего раствора. Поток соли определяется концентрацией коионов в мембране, и вытекающий раствор имеет пониженную концентрацию.

По аналогии с описанным выше процессом обратного осмоса на заряженной мембране [19] легко понять процесс ПД. Если в непосредственной близости от данной, например катионитной, мембраны поместить мембрану противоположного знака (анионитную) (рис. 1, 2), то электронейтральность вытекающего раствора будет обеспечена за счет того, что катионы проходят через катионитную мембрану, анионы — через анионитную. Потенциал течения в этом случае не возникает (в самом

грубом приближении), и поток соли через мембрану определяется концентрацией противоионов; при этом вытекающий раствор будет иметь повышенную концентрацию, которую можно (очень приближенно) поло-

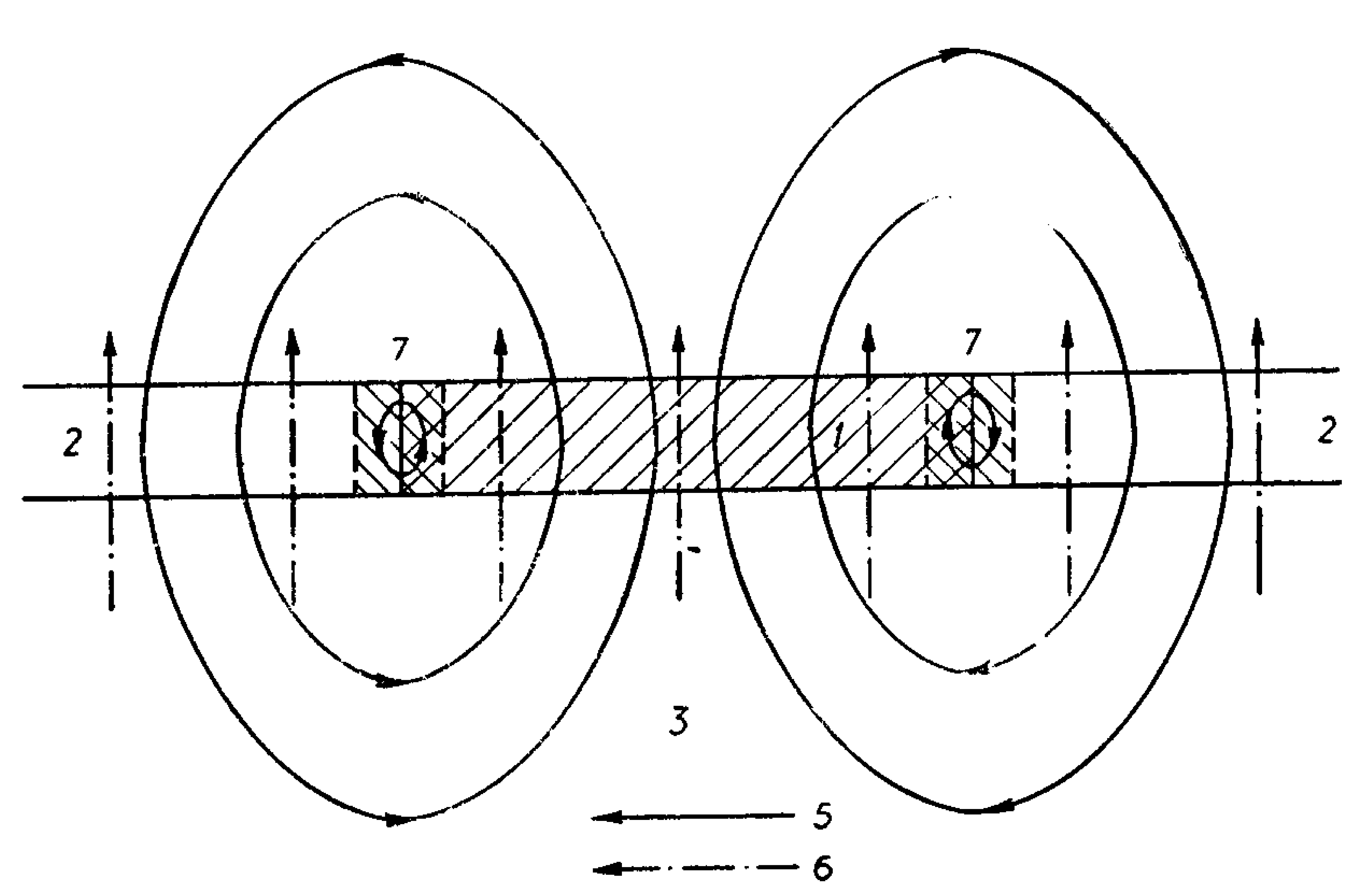


Рис. 1. Мозаичная мембрана для пьезодиализа:

1 — катионит, *2* — анионит, *3* — камера разбавления, *4* — камера концентрирования, *5* — кольцевой электрический ток, *6* — поток объема, *7* — области внутреннего замыкания.

жить равной концентрации противоионов, которая в свою очередь может быть оценена по обменной емкости мембраны: 1—6 моль на литр воды в мембране [7].

Кратко сущность ПД можно изложить так: пьезодиализ — процесс разделения с использованием заряженных мембран, в котором за счет исчезновения потенциала течения при продавливании раствора вытекающий раствор имеет бо́льшую концентрацию, чем исходный; при этом исходный раствор на стороне высокого давления обессоливается. Возможны два варианта осуществления ПД: с использованием зарядово-мозаичных мембран (см. рис. 1) и зарядово-однородных мембран (см. рис. 2). Но оба они действуют в принципе одинаково: приложение давления к заряженной мембране вызывает ток течения; ток течения через заряженные мембраны переносится почти исключительно противоионами; если ток течения проходит и через катионит, и через анионит, то вытекающий раствор будет электронейтрален и будет содержать соль в концентрации порядка концентрации противоионов в мембране. Протекание кольцевого* электрического тока течения — столь же характерная черта ПД, как возникновение потенциала течения при ОО.

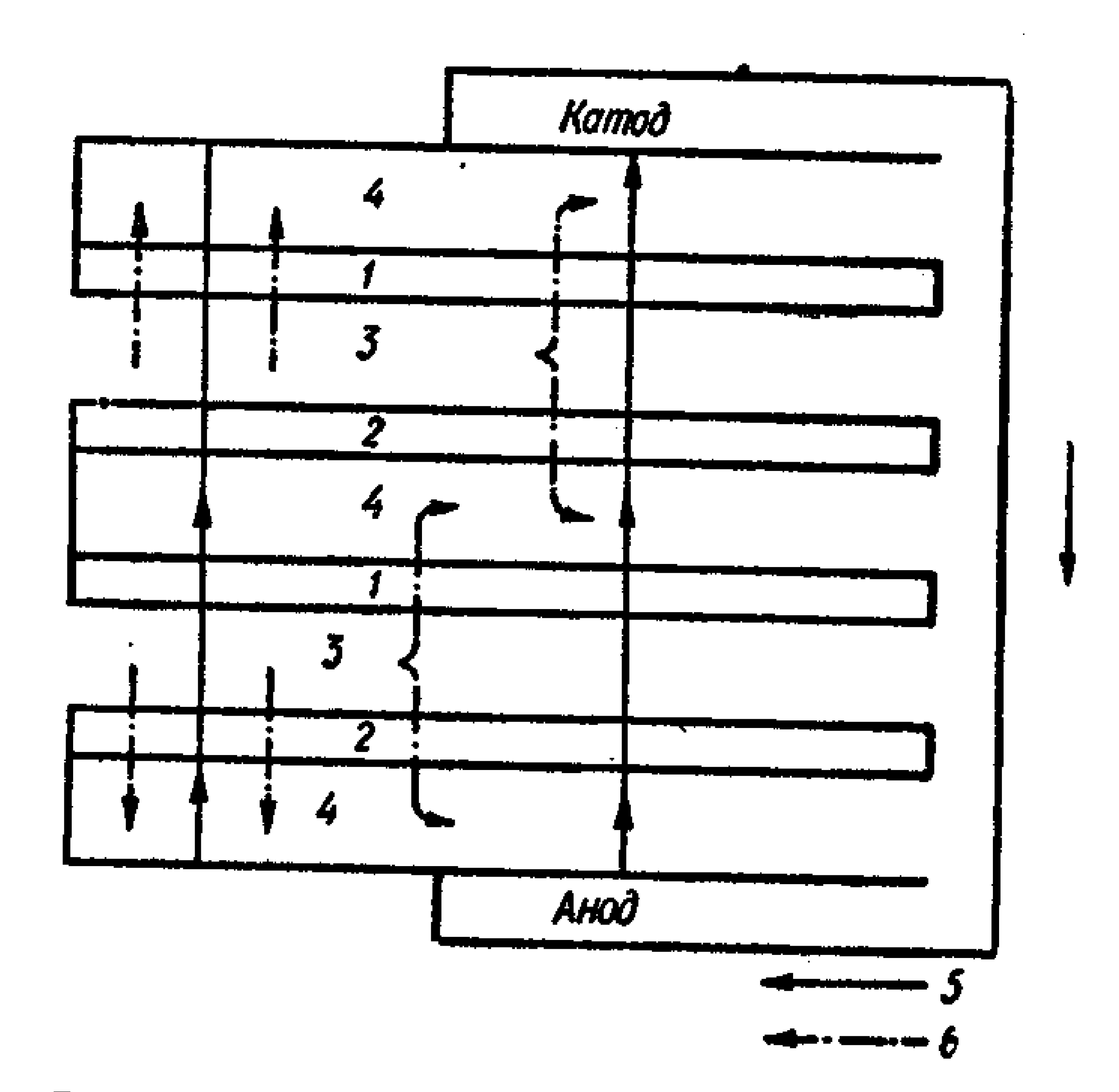


Рис. 2. Пакет зарядово-однородных мембран для пьезодиализа:

1—6 — то же, что и на рис. 1.

* Рассматриваем контур (см. рис. 1), по одной половине которого перемещаются катионы, по другой — анионы. В отношении переноса заряда транспорт анионов и катионов вдоль частей этого контура эквивалентен замкнутому (кольцевому) потоку анионов или катионов.

2. ПЬЕЗОДИАЛИЗ И ДРУГИЕ МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

При сравнении ПД и ОО между ними обнаруживается родство противоположностей: при ОО мембрана работает в режиме потенциала течения (отсутствие электрического тока через мембрану), при ПД — в режиме тока течения (отсутствие перепада потенциала через мембрану); вследствие этого при ОО продавливаемый раствор опресняется, при ПД — концентрируется. Это свойство ПД приводит к тому, что для получения литра опресненной воды нужно продавить через мембрану не литр, а гораздо меньше: $\sim\frac{C_1}{C'}$ [л], где C_1 — концентрация исходного раствора; C' — концентрация вытекающего раствора. Следовательно, при равных гидродинамических проницаемостях ОО и ПД мембран производительность ПД установки приблизительно в $\frac{C'}{C_1}$ раз выше, чем установки ОО (см. параграф 5). Таким образом, ПД может иметь преимущество перед ОО по этому показателю.

Гораздо больше общего между ПД и ЭД. По сути, изображенная на рис. 2 конструкция является электродиализатором, в котором электрический ток вызывается не внешним источником, а приложением давления. Если в ЭД мембраны служили только селективным элементом, осуществляющим разделение, то в ПД мембраны вдобавок являются устройством, преобразующим механическую энергию в электрическую. Поэтому главным требованием к ионообменной мембране для ПД является высокая эффективность такого преобразования. В дальнейшем это требование будет сформулировано количественно.

3. ИЗУЧЕНИЕ МОЗАИЧНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПЬЕЗОДИАЛИЗА

Мысль о том, что мозаичные мембраны могут обладать необычными кинетическими свойствами, была высказана Карлом Соллнером еще в 1932 г. В 50-х годах появился ряд работ, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению мозаик. Обзор их дан в работе [26]. В 1961 г. был выдан патент на процесс, являющийся прототипом ПД [26]. В последующие годы основные исследования в области ПД были направлены на создание теории мозаичных мембран и ее экспериментальную проверку [18, 26, 28] и на синтез мозаичных мембран, пригодных для ПД [20, 21].

Из всего многообразия методов, предложенных для синтеза мозаик, остановимся на латекс-полиэлектролитном методе, который дал наилучшие результаты.

При изготовлении мембраны исходят из водных растворов полиэлектролита (чаще всего полистиролсульфоната натрия — катионита) и латексных частиц бутадиенстирольного синтетического каучука (диаметр ~1000Å). Далее поступают так: 1) смешивают растворы полиэлектролита и латекса; 2) полученный раствор высушивают на стекле и получают пленку; 3) пленку подвергают химической реакции сшивки в неводной среде, после чего она становится прочной и нерастворимой в воде; 4) полученную заготовку подвергают реакциям хлорметилирования и аминирования, в результате которых латексные частицы превращаются в анионообменную смолу.

Полученная таким образом мембрана имеет толщину 0,1—0,5 мм и очень высокую прочность. Однако структура этих мембран, как видно из изложенного метода синтеза, вовсе не похожа на простейшую мозаичную структуру (см. рис. 1). Специальные исследования структуры не проводились, однако вполне вероятно, что мембраны эти неоднородны

по сечению и по площади. Каналы катионной и анионной проводимости в них не являются прямыми цилиндрами, проходящими через всю мембрану насквозь, а образованы соприкасающимися частицами латекса — анионита, и промежутками между частицами, которые заполнены катионитом. Несомненно, что такие каналы чрезвычайно извилисты, имеют непостоянное поперечное сечение, нередко оканчиваются тупиками. Эти наглядные соображения подтверждены машинным моделированием процесса образования сквозных каналов в мозаиках такого рода [23]. К обсуждению влияния этих деталей структуры на ПД вернемся в параграфе 6, а сейчас рассмотрим результаты опытов по ПД (таблица) [20].

Свойства латекс-полиэлектролитных мозаичных мембран

Обозначение мембраны	Толщина, мм	Давление, атм	Молярность исходного раствора, моль/л	Поток раствора, л/м²·ч	Максимальное дифференциальное концентрирование
ЕМ-1в	0,12	68	0,097	10,9	1,35
ЕМ-1с	0,12	109	0,07	14,6	1,37
ЕМ-1с	0,12	115	0,0024	15,5	5,40
ЕМ-3ах	0,07	68	0,07	18,4	1,355
ЕМ-3ах	0,07	115	0,0023	20,3	3,94
ЕМ-3ах	0,07	115	0,0017	33,0	3,68

Из данных таблицы видно, что ПД действительно возможен, однако существующие мозаичные мембраны дают высокое концентрирование лишь при очень низких (миллимолярных) исходных концентрациях, т. е. не могут применяться для опреснения (характерные для него исходные концентрации 0,05—0,1 моль/л).

4. ПЬЕЗОДИАЛИЗ И КЛАССИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

В этом параграфе на основе простых качественных соображений рассмотрим влияние различных факторов на процесс ПД. Как было отмечено выше, ток течения — это эффект, лежащий в основе ПД. Поэтому пьезодиализ связан с классическими электрокинетическими явлениями: электроосмосом, потенциалом и током течения. Наиболее просто установить эту связь можно с помощью аппарата неравновесной термодинамики [5]. Перенос через мембрану в отсутствие перепада концентрации описывается уравнениями

$$J_v = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta\varphi, \tag{1}$$

$$I = L_{12}\Delta p + L_{22}\Delta\varphi, \tag{2}$$

где J_v — поток объема, см/с; I — плотность электрического тока, А/см²; Δp — перепад давления, атм; $\Delta\varphi$ — перепад потенциала, В; L_{ik} $(i, k = 1,2)$ — кинетические коэффициенты.

Электроосмос характеризуется отношением

$$\left.\frac{J_v}{\Delta\varphi}\right|_{\Delta p=0} = L_{12},$$

или

$$\left.\frac{J_v}{I}\right|_{\Delta p=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}};$$

потенциал течения — отношением

$$\left.\frac{\Delta\varphi}{\Delta p}\right|_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{22}}, \tag{3}$$

а ток течения — отношением

$$\left.\frac{I}{\Delta p}\right|_{\Delta\varphi=0} = L_{12}.$$

Режим ПД как раз характеризуется почти полным исчезновением перепада потенциала. Для простоты положим $\Delta\varphi = 0$. Поскольку ток через высокоселективную мембрану переносится одними противоионами, то поток их J связан с электрическим током:

$$J = \frac{I}{zF}, \tag{4}$$

где F — число Фарадея; z — валентность противоиона (положим $z = 1$). При продавливании раствора через мембрану концентрация соли за мембраной C' определяется формулой

$$C' = \frac{J}{2J_v} = \frac{L_{12}}{2FL_{11}}. \tag{5}$$

(Появление множителя 1/2 связано с тем, что вода протекает и через катионит и через анионит). Формула (5) дает максимально возможную концентрацию в камере концентрирования. Различные факторы, не учтенные при ее выводе: неполная компенсация потенциала течения, различие свойств катионитной и анионитной мембран, наличие перепада концентрации — ведут к уменьшению величины C'. Сделаем оценку первых двух факторов (более строгий вывод, учитывающий и концентрационные явления, приведен в параграфе 5). При ПД необходимо выполнение условия электронейтральности вытекающего в камеру концентрирования раствора. Полный поток объема в камеру концентрирования

$$J_v = J_v^{\text{к}} + J_v^{\text{а}},$$

где J_v^i (i = к, а) — потоки через катионит и анионит. Полный кольцевой ток должен быть одинаков в любом сечении пакета (допустим, что он состоит только из одной катионитной и одной анионитной мембран). Полная электродвижущая сила M в цепи (см. рис. 2), определяемая, как известно, при отсутствии электрического тока, равна сумме потенциалов течения (3):

$$M = -\frac{L_{12}^{\text{к}}}{L_{22}^{\text{к}}}\Delta p + \frac{L_{12}^{\text{а}}}{L_{22}^{\text{а}}}\Delta p, \tag{6}$$

кольцевой ток I есть отношение электродвижущей силы M к полному сопротивлению цепи R:

$$R = \frac{1}{L_{22}^{\text{к}}} + \frac{1}{L_{22}^{\text{а}}} + R_{\text{I}} + R_{\text{III}},$$

$$I = \frac{M}{R}. \tag{7}$$

Здесь R_{I}, R_{III} — поверхностные сопротивления камер разбавления и концентрирования. Подставляя равенства (6), (7) в (5), получаем

$$C' = \frac{L_{12}^{\text{к}}/L_{22}^{\text{к}} - L_{12}^{\text{а}}/L_{22}^{\text{а}}}{FR\left(L_{11}^{\text{к}} + L_{11}^{\text{а}}\right)}. \tag{8}$$

Эта формула сводится к формуле (5) при $L_{12}^{\text{к}} = -L_{12}^{\text{а}}$, $L_{22}^{\text{к}} = L_{22}^{\text{а}}$, $L_{11}^{\text{к}} = L_{11}^{\text{а}}$ (так называемая идеальная балансировка пакета, см. параграф 5) и условии, что в величине R главную роль играют первые два члена (сопротивления мембран) (так называемый мембранный режим, см. параграф 5). Формула (8) составляет центральный результат упрощенной теории ПД, излагаемой в работах [16, 20, 22, 25].

Из выражения (8) ясно, что даже имея только одну электрохимически активную мембрану (т. е. если $L_{12}^{к} \approx 0$ или $L_{12}^{а} \approx 0$), можно осуществлять ПД, правда, теряя вдвое в концентрации вытекающего раствора.

Физический смысл выражения (8) можно пояснить так: поскольку концентрация противоионов, вытекающих из мембраны, гораздо больше концентрации их в камере разбавления, то конвективным потоком противоионов в растворе можно пренебречь. Следовательно, большой конвективный поток противоионов в мембране должен быть равен электромиграционному потоку противоионов в растворе (точнее, сумме электромиграционного и диффузионного потоков, см. параграф 7). Поэтому продавливание раствора через мембрану сопровождается возникновением электрического поля, направленного так, что оно уменьшает поток противоионов в мембране и увеличивает их поток в растворе. Величина его определяется равенством этих потоков (неполная компенсация потенциала течения). Поэтому некоторое конечное сопротивление раствора уменьшает поток противсионов, аналогичным образом возникает электрическое поле в том случае, если токи течения катионитной и анионитной мембран не равны (несбалансированный пакет).

Уравнения (1), (2) позволяют установить критерий эффективности преобразования энергии давления в электрическую энергию (см. параграф 2). Рассмотрим мембрану площадью 1 см². При продавливании через нее жидкости под давлением Δp совершается механическая работа

$$A_{мех} = J_v \Delta p \Delta t = L_{11} \Delta p^2 \Delta t.$$

Частично эта работа затрачивается на протекание тока течения:

$$A_{эл} = I^2 R \Delta t = L_{12}^2 \Delta p^2 \frac{1}{L_{22}} \Delta t.$$

Коэффициент преобразования

$$b = \frac{A_{эл}}{A_{мех}} = \frac{L_{12}^2}{L_{11} L_{22}} < 1. \qquad (9)$$

Условие $b < 1$, являющееся следствием закона сохранения энергии, совпадает с необходимым условием возрастания энтропии, известным в термодинамике:

$$L_{12}^2 < L_{11} L_{22}.$$

Коэффициент b не является коэффициентом полезного действия процесса ПД (для получения последнего необходимо разделить термодинамическую минимальную работу опреснения на затрачиваемую работу $A_{мех}$). Критерий (9) широко используется при рассмотрении ПД [20], хотя наглядный физический смысл его там не раскрыт.

Цель ПД — разделение растворов, т. е. достижение некоторого различия между концентрацией в камере разбавления C_1 и в камере концентрирования C_2. При этом возникают диффузионные потоки, направленные в камеру разбавления и уменьшающие эффективность разделения. Оценить их роль можно следующим образом. При диффузии электролита через ионообменную мембрану возникает диффузионный потенциал φ_d, величину которого для высокоселективных (практически непроницаемых для коионов) мембран можно найти из условия равенства электрохимических потенциалов противоионов по обе стороны мембраны:

$$\mu_1 \equiv RT \ln C_1 = \mu_2 \equiv RT \ln C_2 \pm F\varphi_d,$$

$$|\varphi_d| = \left| \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \right|.$$

Это условие означает, что диффузионный поток противоионов полностью скомпенсирован электромиграционным потоком, поскольку поле диффузионного потенциала направлено так, что препятствует прохождению противоионов. Однако в режиме ПД при протекании кольцевого тока любая разность потенциалов обращается в нуль, следовательно, через мембрану протекает диффузионный поток противоионов, по абсолютной величине равный электромиграционному потоку в поле диффузионного потенциала:

$$I_{\text{диф}} = L_{22}\varphi_d = \frac{L_{22}RT}{F}\ln\frac{C_1}{C_2},$$

который направлен навстречу току течения

$$I_{т} = L_{12}\Delta p.$$

Если суммарный ток обратится в нуль, то дальнейшее поступление ионов в камеру концентрирования станет невозможным, следовательно, максимально достижимый перепад концентраций

$$K_{\text{макс}} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{макс}}$$

определяется формулой

$$\ln K_{\text{макс}} = \frac{|L_{12}|}{L_{22}}\frac{F\Delta p}{RT}. \tag{10}$$

Последнее выражение справедливо лишь при $b \ll 1$, когда уменьшение кольцевого тока не влечет за собой сильного уменьшения потока объема. Вычисления для произвольного b выполнены в параграфе 5.

Таким образом, зная кинетические коэффициенты мембран, определенные формулами (1), (2), можно, пользуясь формулами (5), (9) и (10), достаточно полно оценить пригодность той или иной мембраны для ПД. Так, выполненные на основе экспериментальных данных [2, 10] расчеты для гомогенных мембран МПФС-26 (катион) и МВП-7 (анион) дали соответственно значения:

$$C' = 0{,}98 \text{ м/л},\ b = 0{,}8,\ p_{\text{крит}} = 144 \text{ атм};$$
$$C' = 0{,}58 \text{ м/л},\ b = 0{,}2,\ p_{\text{крит}} = 327 \text{ атм} \tag{11}$$

(определение величины $p_{\text{крит}}$ см. в параграфе 7). Это свидетельствует о том, что мембраны, удовлетворяющие требованиям ПД, действительно можно создать.

5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПД

В этом параграфе развита теория ПД, основанная на линейных уравнениях переноса. Изложение ведется применительно к мозаичной геометрии, но все результаты пригодны и для пакетов.

Рассмотрим простейшую установку ПД (рис. 3). Выведем уравнения переноса через объем, включающий мембрану (II) и два прилежащих к ней слоя раствора (I, III), которые выбраны так, что кольцевые токи замыкаются внутри них. Производство энтропии в этом объеме дается формулой [3, с. 379]

$$T\frac{dS}{dt} = J_W\Delta\mu_W + J_+\Delta\mu_+ + J_-\Delta\mu_-, \tag{12}$$

где J — поток, моль/см$^2\cdot$с; $\Delta\mu$ — перепад электрохимического потенциала, Дж/моль; индексы W — вода; $+$, $-$ — положительные и отрицательные ионы.

Запишем химические потенциалы (пренебрегая коэффициентами активности) в виде

$$\Delta\mu_W = v_W\Delta p - 2RTv_W(C_1 - C_2),$$

$$\Delta\mu_+ = v_+\Delta p + RT\ln\frac{C_1}{C_2} + F\Delta\varphi,$$

$$\Delta\mu_- = v_-\Delta p + RT\ln\frac{C_1}{C_2} - F\Delta\varphi.$$

Тогда формулу (12) можно привести к виду

$$T\frac{dS}{dt} = J_v(\Delta p - \Delta\pi) + J_c\Delta\mu_c + I\Delta\varphi. \qquad (13)$$

Здесь $J_v = J_W v_W + J_+ v_+ + J_- v_-$ — поток объема, см/с; $J_c = \frac{J_+ + J_-}{2}$ — поток соли, моль/см$^2\cdot$с; $\Delta\mu_c = 2RT\ln\frac{C_1}{C_2}$; $I = F(J_+ - J_-)$ — электрический ток, с/см^2; $\Delta\pi = 2RT(C_1 - C_2)$ — перепад осмотических давлений.

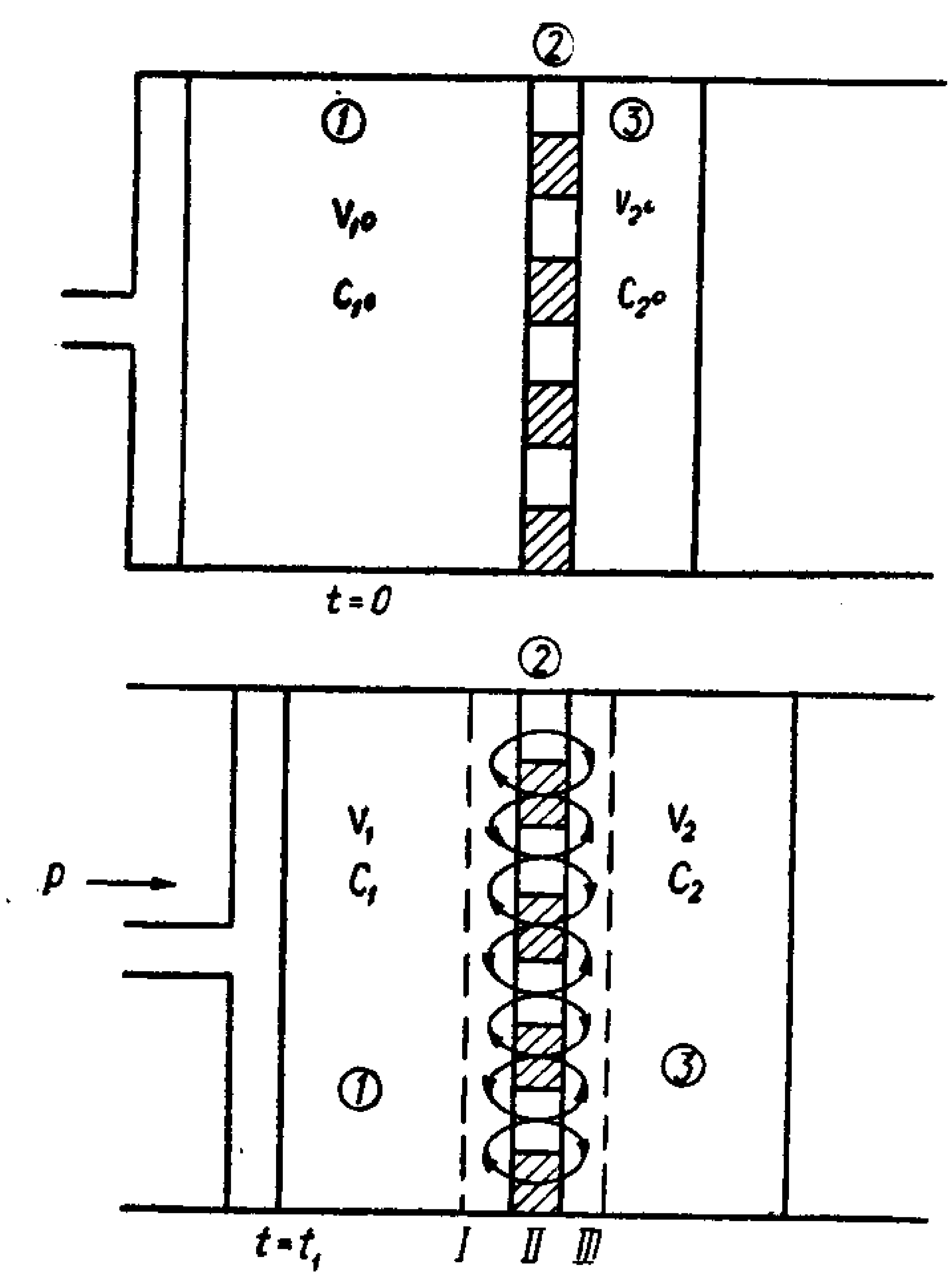


Рис. 3. Пьезодиализатор с мозаичной мембраной:

1 — камера разбавления, *2* — мембрана, *3* — камера концентрирования; *I*, *III* — области раствора, в которых замыкаются кольцевые токи, *II* — мембрана.

Из уравнения (13) следуют уравнения переноса [3, с. 36]

$$J_v = L_{11}(\Delta p - \Delta\pi) + L_{12}\Delta\varphi + L_{13}\Delta\mu_c, \qquad (14)$$

$$I = L_{12}(\Delta p - \Delta\pi) + L_{22}\Delta\varphi + L_{23}\Delta\mu_c, \qquad (15)$$

$$J_c = L_{13}(\Delta p - \Delta\pi) + L_{23}\Delta\varphi + L_{33}\Delta\mu_c. \qquad (16)$$

Эти уравнения являются обобщением уравнений (1), (2) на случай наличия перепада концентрации. Условимся считать потоки (14)—(16) положительными, если они направлены из камеры разбавления в камеру концентрирования.

В теории мозаичных мембран вместо коэффициентов проводимости, определенных формулами (14)—(16), удобнее пользоваться следующей смешанной системой кинетических коэффициентов:

$$J_v = H_{11}(\Delta p - \Delta\pi) + H_{12}\Delta\mu_c + H_{13}I, \qquad (17)$$

$$J_c = H_{12}(\Delta p - \Delta\pi) + H_{22}\Delta\mu_c + H_{23}I, \qquad (18)$$

$$\Delta\varphi = -H_{13}(\Delta p - \Delta\pi) - H_{23}\Delta\mu_c + H_{33}I. \qquad (19)$$

При ПД «макроскопический» электрический ток через мозаику отсутствует. Как будет показано ниже, идеально сбалансированная мозаичная мембрана не обладает электроосмосом ($H_{13} = 0$) и диффузионным потенциалом ($H_{23} = 0$). Следовательно, при ПД $\Delta\varphi = 0$, и система (17)—(19) для рассматриваемого случая сводится к такой:

$$J_v = H_{11}(\Delta p - \Delta\pi) + H_{12}\Delta\mu_c, \qquad (20)$$

$$J_c = H_{12}(\Delta p - \Delta\pi) + H_{22}\Delta\mu_c. \qquad (21)$$

Исходя из условий баланса объема и соли можно записать уравнения для концентрации $C_1(t)$ и $C_2(t)$ в камерах установки (см. рис. 3):

$$C_1(t) = \frac{V_{10}C_{10} - \int\limits_0^t J_c dt}{V_{10} - \int\limits_0^t J_v dt}, \tag{22}$$

$$C_2(t) = \frac{V_{20}C_{10} + \int\limits_0^t J_c dt}{V_{20} + \int\limits_0^t J_v dt}. \tag{23}$$

Решив систему уравнений (20), (23), получили бы исчерпывающую характеристику работы установки ПД. Однако даже не решая этих сложных уравнений, можно сделать ряд важных выводов.

Протеканию ПД соответствует уменьшение концентрации в камере разбавления, для этого необходимо, чтобы числитель дроби (22) убывал быстрее, чем ее знаменатель:

$$\int\limits_t^{t+\Delta t} J_c dt > C_1(t) \int\limits_t^{t+\Delta t} J_v dt, \tag{24}$$

где $C_1(t)$ определено формулой (22). При $\Delta t \to 0$ условие (24) сводится к такому:

$$K_d \equiv \frac{J_c}{C_1 J_v} > 1. \tag{25}$$

Физический смысл дифференциального концентрирования K_d — отношение концентрации в потоке вытекающей из мембраны жидкости C' к концентрации в камере разбавления C_1, т. е. $K_d = C'/C_1$; C', вообще говоря, не совпадает с уже достигнутой в камере концентрирования концентрацией C_2, она может быть как больше ее, так и меньше. В первом случае опреснение (уменьшение C_1) сопровождается ростом C_2 (и ростом величины интегрального концентрирования $K = C_2/C_1$), во втором — снижением C_2 (при этом K может расти).

Воспользовавшись формулами (20), (21), преобразуем условие (25) к виду

$$K_d = \frac{H_{12}}{H_{11}C_1} \frac{1 + f(K-1) - \frac{H_{22}f}{H_{12}C_1}\ln K}{1 + f(K-1) - \frac{H_{12}f}{H_{11}C_1}\ln K}. \tag{26}$$

Здесь $f = \frac{2RTC_1}{\Delta p}$.

Поскольку из положительной определенности выражения для производства энтропии следует условие $\eta = \frac{H_{12}^2}{H_{11}H_{22}} < 1$, числитель (26) убывает с ростом K быстрее, чем знаменатель. Максимальное значение K_d достигается при $K = 1$ (при отсутствии перепада концентраций и встречного диффузионного потока соли):

$$K_{d\,\text{макс}} = K_d \Big|_{K=1} = \frac{H_{12}}{H_{11}C_1}, \tag{27}$$

$$C^* = \frac{H_{12}}{H_{11}}.$$

Это более точное выражение для величины C', чем выражение (8). Связь между выражениями (8) и (27) будет раскрыта ниже.

Из условия (26) можно определить предельно достигаемый при ПД перепад концентрации (он соответствует равенству (28)):

$$K_d = 1, \tag{28}$$

$$\ln K_{\text{макс}} = \frac{K_{d\,\text{макс}} - 1}{K_{d\,\text{макс}}} \frac{\eta}{K_{d\,\text{макс}} - \eta} \frac{1}{f}. \tag{29}$$

Эта формула, полученная при условии $\Delta p \gg \Delta\pi$, уточняет формулу (10). Формально из нее следует, что $K_{\text{макс}} \to \infty$ при $\Delta p \to \infty$. Однако при учете $\Delta\pi$ можно показать, что $K_{\text{макс}} \to Kd$ при $\Delta p \to \infty$.

Установим связь между кинетическими коэффициентами мозаичной мембраны, определенными уравнениями (17)—(19), с кинетическими коэффициентами составных частей мозаики [26]. Запишем уравнения переноса через катионит и анионит (вместе с прилегающими к ним частями растворов), подобные уравнениям (17)—(19):

$$J_v^i = \gamma_i H_{11}^i (\Delta p - \Delta\pi)_i + \gamma_i H_{12}^i \Delta\mu_c^i + H_{13}^i I^i,$$

$$J_c^i = \gamma_i H_{12}^i (\Delta p - \Delta\pi)_i + \gamma_i H_{22}^i \Delta\mu_c^i + H_{23}^i I^i,$$

$$\Delta\varphi_i = -H_{13}^i (\Delta p - \Delta\pi)_i - H_{23}^i \Delta\mu_c^i + \frac{H_{33}^i I^i}{\gamma_i}.$$

Здесь индекс $i =$ к, а обозначает катионит или анионит; γ_i — доля площади данного ионита в мембране (потоки в выражениях (17)—(19) отнесены к единице площади всей мембраны, а кинетические коэффициенты H_{es}^i — к единице площади ионита). Соединение мембран в мозаике характеризуется следующими условиями:

$$(\Delta p - \Delta\pi)_\text{к} = (\Delta p - \Delta\pi)_\text{а}, \tag{30}$$

$$\Delta\mu_c^\text{к} = \Delta\mu_c^\text{а}, \tag{31}$$

$$\Delta\varphi_\text{к} = \Delta\varphi_\text{а}. \tag{32}$$

Потоки через мозаику определяются формулами

$$J_v = J_v^\text{к} + J_v^\text{а}, \quad J_c = J_c^\text{к} + J_c^\text{а}, \quad I = I^\text{к} + I^\text{а}.$$

Пусть сначала $(\Delta p - \Delta\pi) = 0$ и $\Delta\mu_c = 0$, а $I \neq 0$. Используя условия (30)—(32), получаем уравнения переноса

$$J_v = H_{13} I, \quad J_c = H_{23} I, \quad \Delta\varphi = H_{33} I,$$

где

$$H_{33} = \left(\frac{\gamma_\text{к}}{H_{33}^\text{к}} + \frac{\gamma_\text{а}}{H_{33}^\text{а}}\right)^{-1}; \tag{33}$$

$$H_{23} = \left(\frac{H_{23}^\text{к}\gamma_\text{к}}{H_{33}^\text{к}} + \frac{H_{13}^\text{а}\gamma_\text{а}}{H_{33}^\text{а}}\right) H_{33}; \tag{34}$$

$$H_{13} = \left(\frac{H_{13}^\text{к}\gamma_\text{к}}{H_{33}^\text{к}} + \frac{H_{13}^\text{а}\gamma_\text{а}}{H_{33}^\text{а}}\right) H_{33}. \tag{35}$$

Пусть теперь $\Delta p - \Delta\pi = 0$, $I = 0$, а $\Delta\mu_c \neq 0$. Выпишем первые два уравнения переноса

$$J_v = H_{12} \Delta\mu_c, \quad J_c = H_{22} \Delta\mu_c,$$

где

$$H_{12} = H_{12}^m + \frac{H_{13}^m H_{23}^m}{R_\text{к}}. \tag{36}$$

$$H_{22} = H_{22}^m + \frac{H_{23}^{m\,2}}{R_\text{к}}, \tag{37}$$

$$H^m_{ls} = \gamma_k H^{\text{к}}_{ls} + \gamma_{\text{а}} H^{\text{а}}_{ls}\,(l,\ s = 1,\ 2),\ \ H^m_{13} = H^{\text{к}}_{13} - H^{\text{а}}_{13},$$

$$H^m_{23} = H^{\text{к}}_{23} - H^{\text{а}}_{23},\ \ R_{\text{к}} = \frac{H^{\text{к}}_{33}}{\gamma_{\text{к}}} + \frac{H^{\text{а}}_{33}}{\gamma_{\text{а}}}.$$

Пусть $\Delta p \neq 0$, $\Delta\mu_c = 0$, $I = 0$. Выпишем первое уравнение переноса

$$J_v = H_{11}\Delta p, \tag{38}$$

где

$$H_{11} = H^m_{11} + \frac{H^{m^2}_{13}}{R_{\text{к}}}.$$

Для учета влияния областей раствора (I и III на рис. 3) на кинетические коэффициенты H^i_{ls} и через них на $H_{ls}\,(l,\ s = 1 \div 3)$ воспользуемся методом «виртуальных» электродов, предложенным в работе [26] для приближенного рассмотрения мозаики, но являющимся точным для пакетной геометрии.

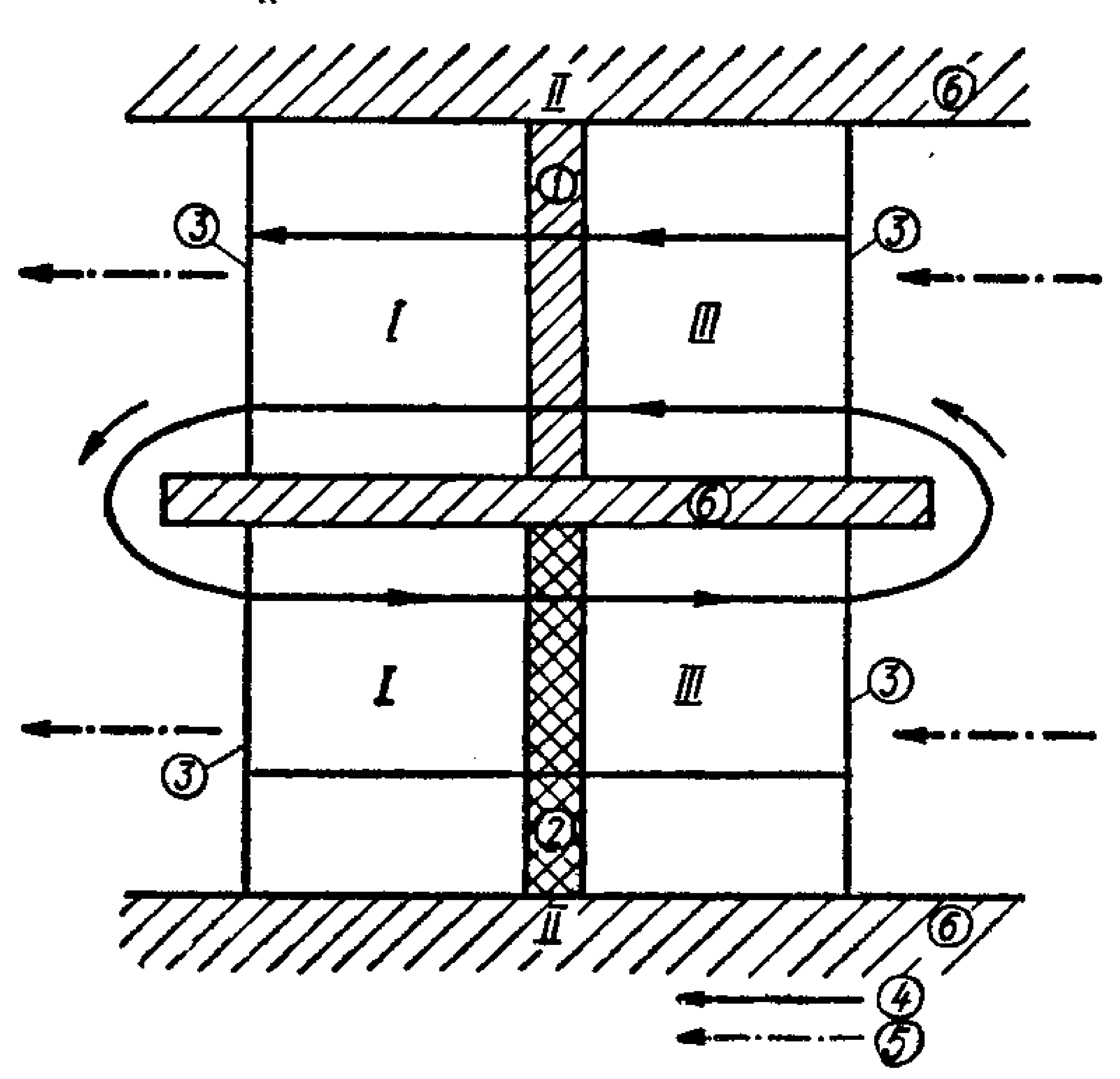


Рис. 4. Схема размещения виртуальных электродов:

1 — катионит, *2* — анионит, *3* — обратимые электроды, *4* — кольцевой ток, *5* — поток объема, *6* — диэлектрик; I, III — области раствора, в которых замыкаются кольцевые токи, II — мембрана.

Для упрощения рассмотрения кольцевого тока предположим, что все потоки через составные части мозаики нормальны к поверхности мембраны (что без всяких предположений имеет место в пакете). Тогда мозаику можно смоделировать системой, изображенной на рис. 4. Кинетические коэффициенты H^i_{ls} следует отождествить с кинетическими коэффициентами областей между виртуальными электродами 3 и 3′. Поскольку области I, II, III соединены последовательно, то

$$R^i_{ls} = \sum_{\alpha=\text{I}}^{\text{III}} R^i_{ls}(\alpha), \tag{39}$$

где R_{ls} — кинетические коэффициенты сопротивления;

$$\Delta p - \Delta\pi = R_{11}J_v + R_{12}J_c + R_{13}I,$$
$$\Delta\mu_c = R_{12}J_v + R_{22}J_c + R_{23}I,$$
$$\Delta\varphi = R_{13}J_v + R_{23}J_c + R_{33}I$$

— связывающие перепады термодинамических сил по данной области с потоками через нее.

Если пренебречь образованием диффузионных слоев у поверхностей мембраны (о них см. параграф 7), то все влияние растворов I и III на перенос определяется их сопротивлениями:

$$R^i_{33}(\alpha) = \rho_\alpha h^i_\alpha,\ \ \alpha = \text{I},\ \text{III}.$$

Здесь ρ_α — удельное объемное сопротивление раствора; h^i_α — расстояние от мембраны до виртуального электрода. В этом случае условие (39) примет вид

$$R^i_{ls} = \begin{bmatrix} R^i_{11}(\text{II}) & R^i_{12}(\text{II}) & R^i_{13}(\text{II}) \\ R^i_{12}(\text{II}) & R^i_{22}(\text{II}) & R^i_{23}(\text{II}) \\ R^i_{13}(\text{II}) & R^i_{23}(\text{II}) & R^i_{33}(\text{I}) + R^i_{33}(\text{II}) + R^i_{33}(\text{III}) \end{bmatrix}.$$

Совершив переход от коэффициентов R к коэффициентам H, можно убедиться, что учет сопротивлений растворов влияет только на коэффициенты H_{33}^{i}:

$$H_{33}^{i} = H_{33}^{i}(\mathrm{II}) + R_{33}^{i}(\mathrm{I}) + R_{33}^{i}(\mathrm{III}).$$

Полное сопротивление кольцевому току

$$R_{\text{к}} = \frac{H_{33}^{\text{к}}(\mathrm{II})}{\gamma_{\text{к}}} + \frac{H_{33}^{\text{а}}(\mathrm{II})}{\gamma_{\text{а}}} + \rho_{\mathrm{I}}\left(\frac{h_{\mathrm{I}}^{\text{к}}}{\gamma_{\text{к}}} + \frac{h_{\mathrm{I}}^{\text{а}}}{\gamma_{\text{а}}}\right) + \rho_{\mathrm{III}}\left(\frac{h_{\mathrm{III}}^{\text{к}}}{\gamma_{\text{к}}} + \frac{h_{\mathrm{III}}^{\text{а}}}{\gamma_{\text{а}}}\right). \tag{40}$$

Для пакета $\gamma_{\text{а}} = \gamma_{\text{к}} = 0{,}5$, $h_{\mathrm{I}}^{\text{к}} + h_{\mathrm{I}}^{\text{а}} = h_{\mathrm{I}}$, $h_{\mathrm{III}}^{\text{к}} + h_{\mathrm{III}}^{\text{а}} = h_{\mathrm{III}}$ (h_{I}, h_{III} — толщины камер разбавления и концентрирования) и

$$R_{\text{к}} = 2\left(H_{33}^{\text{к}}(\mathrm{II}) + H_{33}^{\text{а}}(\mathrm{II}) + \rho_{\mathrm{I}}h_{\mathrm{I}} + \rho_{\mathrm{III}}h_{\mathrm{III}}\right).$$

Для мозаичной мембраны даже при $\gamma_{\text{к}} = \gamma_{\text{а}}$ величина $h = h_{\alpha}^{\text{к}} + h_{\alpha}^{\text{а}}$, называемая эффективной длиной пути кольцевого тока, должна определяться из решения уравнения Лапласа, описывающего трубки тока в растворе, или путем моделирования. Зависимость отношения h/l (l — характерный размер мозаичного участка) от $\gamma = \gamma_{\text{к}} + \gamma_{\text{а}}$ приведена в работе [26].

Проанализируем формулы (33) — (38). Электрическое сопротивление мозаичной мембраны H_{33} — сопротивление параллельно соединенных катионита и анионита. Потенциал течения (H_{13}) и диффузионный (H_{23}) могут быть обращены в нуль путем подбора соответствующих кинетических коэффициентов катионита и анионита*. Назовем такую мозаику (пакет) идеально сбалансированной:

$$H_{13} = 0, \tag{41}$$

$$H_{23} = 0. \tag{42}$$

Реализация условий (41), (42) наиболее выгодна для ПД, поскольку, как уже отмечалось в параграфе 4, ненулевой потенциал течения уменьшает больший из конвективных потоков противоионов.

Кинетические коэффициенты H_{11}, H_{12} и H_{22} для мозаики состоят каждый из двух частей: собственной проницаемости и добавки, связанной с протеканием кольцевого тока. Последняя очень сильно зависит от величины сопротивления кольцевому току $R_{\text{к}}$: при $R_{\text{к}} \to \infty$ кольцевой ток обращается в нуль и проницаемость мозаики определяется простой суммой проницаемостей катионита и анионита. В другом предельном случае $R_{\text{к}} \to 0$ все свойства мозаики определяются протеканием кольцевого тока. Так, последний член в формуле (37) может в 50—100 раз превосходить первый и солепроницаемость мозаики может резко превышать собственную солепроницаемость ионитов. Величина H_{12} для мозаики может быть такой большой, что в опытах по осмосу поток объема направлен в сторону более разбавленного раствора (отрицательный осмос):

$$J_v = -H_{11}\Delta\pi + H_{12}\Delta\mu_c > 0 \quad (\text{при } C_1 > C_2).$$

Явление отрицательного осмоса (выравнивание концентраций достигается за счет прохождения соли через мембрану, а не растворителя) тесно связано с ПД: системы, в которых наблюдается отрицательный осмос, концентрируют раствор соли под действием давления.

* Это возможно, так как в два условия (41), (42) входят, как видно из уравнений (34), (35), шесть независимых кинетических коэффициентов и величины $H_{13}^{\text{к}}$ и $H_{13}^{\text{а}}$, $H_{23}^{\text{к}}$ и $H_{23}^{\text{а}}$ имеют разные знаки.

Все описанные выше «странные» свойства мозаик наблюдались на опыте: низкий диффузионный потенциал [27, 29], низкий электроосмос [9], высокая солепроницаемость [25, 27, 28], отрицательный осмос [9, 19, 21]. Такая совокупность свойств позволяет применять мозаики в качестве моделей некоторых биологических мембран [25]. Проанализируем формулу [40] для $R_к$. Можно выделить четыре режима работы мозаики [26] в зависимости от роли различных членов в $R_к$.

1. Обратноосмотический режим: $R_к$ так велико, что кольцевой ток не влияет на кинетические коэффициенты, выраженные формулами (36) — (38). При продавливании раствора будет происходить обратный осмос. Для мозаик это явление описано в работе [21], для пакетов — в работе [1] (в электродиализаторе при приложении давления к камере концентрирования концентрация в ней росла).

2. Пьезодиализный мембранный режим: главный вклад в $R_к$ вносят сопротивления мембран. Достижение режима

$$H_{33}^{к}(II) + H_{33}^{а}(II) \gg \rho_I h_I + \rho_{III} h_{III} \tag{43}$$

наиболее желательно для ПД, поскольку в этом случае перепады потенциала в камере пренебрежимо малы и мембраны работают в режиме тока течения.

3. Пьезодиализный растворный режим: главный вклад в $R_к$ вносят сопротивления растворов (знак неравенства (43) меняется). Мембраны работают в режиме промежуточном между током течения и потенциалом течения. Эффективность ПД падает.

4. Пьезодиализный поляризационный режим: главный вклад в $R_к$ дают неучтенные в формуле (40) диффузионные слои. Это приводит к насыщению кольцевого тока (явлению, родственному предельному току электродиализа [1]) (подробнее см. в параграфе 7).

С помощью формул (27), (29), (33) — (38) и (40) изложенные качественные выводы можно подкрепить расчетами работы пьезодиализатора. Проведем их для одного предельного случая: мембранный режим пакетной установки, в котором кольцевой ток определяет величины H_{12}, H_{22}, т. е.

$$H_{12}^{m} \ll \frac{H_{23}^{m} H_{13}^{m}}{R_к}, \tag{44}$$

$$H_{22}^{m} \ll \frac{(H_{23}^{m})^2}{R_к}, \tag{45}$$

$$C' = \frac{(H_{13}^{к} - H_{13}^{а})(H_{23}^{к} - H_{23}^{а})}{(H_{33}^{к} + H_{33}^{а})\left(H_{11}^{к} + H_{11}^{а} + \dfrac{(H_{13}^{к} - H_{13}^{а})^2}{H_{33}^{к} + H_{33}^{а}}\right)}. \tag{46}$$

Если учесть, что $H_{23}^{i} = \dfrac{t_+^i - t_-^i}{2F}$ [4, гл. 8], где $t_\pm^i$ — числа переноса катионов и анионов, и предположить, что $H_{13}^{к} = -H_{13}^{а}$, $H_{33}^{к} = H_{33}^{а}$, $t_+^{к} = t_-^{а}$ (в этом случае пакет идеально сбалансирован), то выражение (46) сводится к такому:

$$C' = \frac{H_{13}}{FH_{33}} \frac{(2t_+^{к} - 1)}{\left(H_{11}^{к} + H_{11}^{а} + \dfrac{2H_{13}^2}{H_{33}}\right)},$$

которое сводится к выражению (8) при $t_+^{к} \approx 1$ (высокоселективная мембрана). Подстановка полученных выражений в формулу (29) приводит (при $C_I \ll C'$) к неравенству

$$\ln K_{макс} \leqslant \frac{l}{K_{d\ макс}}, \tag{47}$$

4*

а коэффициент преобразования η_1 при данных условиях сводится к коэффициенту

$$\eta \approx \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}} = b.$$

При $b \ll 1$

$$\ln K_{\text{макс}} \approx \frac{F\Delta p}{RT} \frac{L_{12}}{L_{22}},$$

что совпадает с выражением (10).

На основании проведенного анализа феноменологических уравнений переноса установлены пределы применимости простых качественных соображений (параграф 4). Можно предложить следующую процедуру оценки ПД.

1. Оценим сверху концентрацию вытекающего из мембраны электролита по формуле (5) и вычислим коэффициент преобразования (9). При получении обнадеживающих результатов (скажем, $C' \geqslant 0{,}5$ моль/л, $b \geqslant 0{,}5$) можно провести более точные расчеты.

2. Сконструируем пакет, задавшись некоторыми значениями толщины камер разбавления (h_{I}) и концентрирования (h_{III}), концентрации исходного раствора C_1 и рабочего давления Δp. Если пакет работает в мембранном режиме и выполняются условия (44) — (45), то для вычисления C' и $K_{\text{макс}}$ воспользуемся приближенными формулами (46), (47), в противном случае — точными формулами (27), (29), (33) — (38), (40).

3. Производительность установки по пресной воде можно грубо оценить по формуле

$$V_d = H_{11}\Delta p K_d.$$

4. Более детальный анализ технологических характеристик пьезодиализатора может быть проведен путем решения уравнений (20) — (23) или им аналогичных — описывающих аппарат непрерывного действия [18] с учетом полученных выражений (33) — (38).

6. ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПД

В изложенной выше теории предполагалось, что мозаичные элементы электрически изолированы один от другого и замыкание кольцевого тока может происходить только через раствор. Это верно в случае пакета, но неверно для мозаичной мембраны. В работе [27] рассмотрена возможность замыкания кольцевого тока внутри мембраны: однако конечный вывод авторов о незначительности влияния этого процесса на свойства мозаики представляется нам справедливым лишь в случае так называемых пластинчатых мозаик (см. рис. 1), у которых характерный размер $l \gg h_{\text{II}}$ (h_{II} — толщина мембраны). Область внутреннего замыкания кольцевого тока имеет толщину порядка h_{II}, и объем ее составляет незначительную долю общего объема пакета. В случае трубчатой мозаики (рис. 5) ситуация прямо противоположна: внешнее замыкание кольцевого тока играет малую роль, а внутреннее замыкание и связанные с ним изменения концентраций ионов на границах раздела трубок определяют свойства мембраны. Наиболее наглядно это видно на примере амфолитных мембран. Эти мембраны несут и положительные, и отрицательные фиксированные заряды, причем характерный размер области преобладания зарядов одного знака очень мал (10—100 Å) и сравним с расстоянием между фиксированными зарядами. Применительно к таким мозаикам представление о кольцевом токе (сугубо макроскопическое) совершенно непригодно. Вместе с тем для них неравенство $l \ll h$ выполняется

наиболее сильно. Поэтому процесс переноса в амфолитах необходимо рассматривать с микроскопической точки зрения. Если же l — макроскопический размер (как, скажем, в латекс-полиэлектролитных мозаиках), то теорию параграфа 5, оперирующую с одномерными потоками, необходимо обобщить на трехмерный случай. Задача эта чрезвычайно сложна, так как задание величин l, $\gamma_к$, $\gamma_а$ и отношения l/h еще не определяет полностью все основные особенности структуры мозаики. В параграфе 3 отмечалось, что каналы катионной и анионной проводимости в латекс-полиэлектролитной мембране имеют сложную форму. Учесть это можно

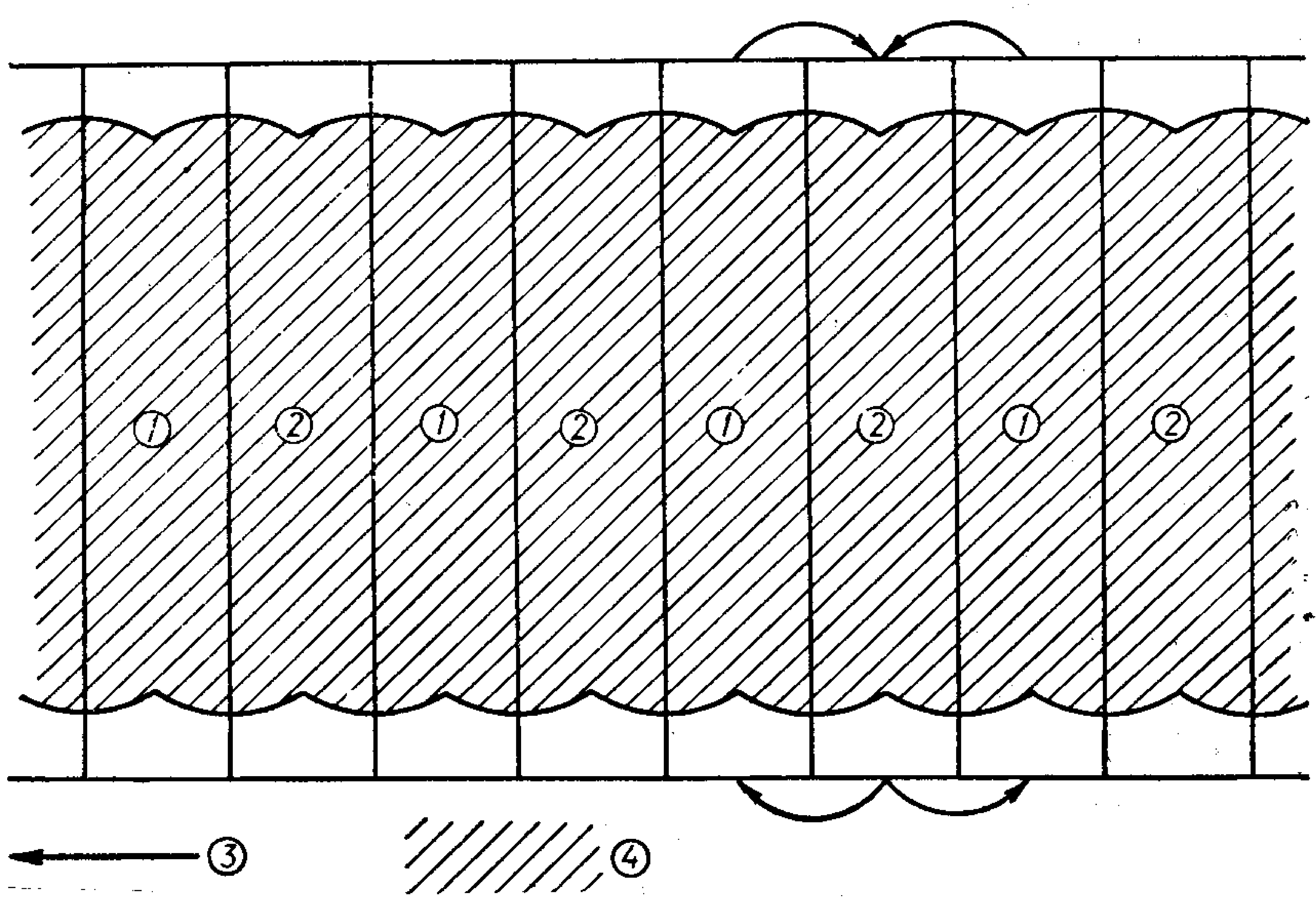


Рис. 5. Трубчатая мозаичная мембрана:
1 — катионит, 2 — анионит, 3 — кольцевой ток, 4 — область внутреннего замыкания кольцевого тока.

путем введения дисперсности мозаики l_d, определяемой как отношение объема мембраны к площади поверхности раздела катионит — анионит, и рассмотрения отношения $\mu = \frac{l_d}{l}$. Для мозаик с прямыми каналами (будь то трубки или пластинки) $\mu = 1$, поэтому величина μ служит количественной мерой отклонения формы каналов от оптимальной. Чем больше величина μ, тем больше (при прочих равных условиях) роль переходных областей между катионитом и анионитом (не обладающих селективностью из-за внутреннего замыкания).

Поэтому синтезированные латекс-полиэлектролитные мозаичные мембраны не являются оптимальными системами для ПД. С точки зрения эксперимента чрезвычайно трудно получить одновременно в мембране и высокую механическую прочность, и большую гидродинамическую проницаемость, и близкие к рекордным электрохимические свойства, и хорошую балансировку (ток течения катионита намного превышает ток течения анионита [20]) и особенно оптимальную геометрическую структуру. С точки зрения теории для мембран со сложной структурой построение феноменологической теории типа изложенной в параграфе 5 очень затруднено, что в свою очередь затрудняет построение диффузионно-электрической теории (см. параграф 7). Попытка описать свойства латекс-полиэлектролитной мембраны на языке теории параграфа 5 дала хорошее согласие с экспериментом при подборе пяти (!) подгоночных параметров [22].

Помимо ограничений, связанных с геометрической структурой мозаик, феноменологическая теория имеет ограничения другого рода, в равной мере присущие пакетам и мозаикам. При выводе феноменологических уравнений (17) — (19) предполагалась независимость кинетических коэффициентов H_{ik} от концентрации внешнего раствора. Однако концентрации внешних растворов входят (через величины ρ_{I} и ρ_{III}) в выражение для полного сопротивления кольцевому току (40) и, следовательно, в формулы (33) — (38) для кинетических коэффициентов. Эта логическая непоследовательность феноменологической теории устраняется в мембранном режиме. В общем случае эта непоследовательность может быть устранена путем создания микроскопической теории кинетических коэффициентов. Первые шаги в этом направлении сделаны с использованием гомогенной модели Теорелла — Мейера — Сиверса в работе [13] и с использованием модели прямых капилляров в работе [16]. Некоторые задачи, возникающие в связи с этим, будут обсуждены в параграфе 8.

7. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ДИФФУЗИОННО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПД

Рассмотрим более подробно влияние перепада концентрации на процесс ПД. Как отмечалось в параграфе 5 (см. формулу (29) и последующие замечания), достижимый перепад концентрации очень мал при низком давлении и достигает максимального значения, равного $K_{d\,\text{макс}}$, при $\Delta p \to \infty$. Объясняется такая зависимость следующим образом. Полный поток противоионов в мембране j_m^+ складывается из конвективного потока j_{vm}^+, направленного в камеру концентрирования, и диффузионного потока j_{Dm}^+, направленного в камеру разбавления:

$$j_m^+ = j_{vm}^+ + j_{Dm}^+.$$

Конвективный поток

$$j_{vm}^+ = C'U,$$

где C' — концентрация подвижных противоионов; U — скорость течения жидкости.

Диффузионный поток

$$j_{Dm}^+ = -\frac{D_m}{h_m}(C_2 - C_1)$$

(D_m — коэффициент диффузии противоиона в мембране; h_m — ее толщина) и не может превышать величины

$$\frac{D_m C' (K_{d\,\text{макс}}^{-1} - 1)}{h_m},$$

поскольку $C_2 < C'$.

Рассмотрим критерий Пекле для мембраны:

$$\mathrm{Pe}_m = \frac{j_{vm}^+}{j_{Dm}^+}. \qquad (48)$$

При $K_{d\,\text{макс}} \gg 1$

$$\mathrm{Pe}_m = \frac{Uh_m}{D_m}.$$

Как видно из выражения (48), величина критерия Пекле показывает относительную роль конвективного и диффузионного потоков. При $\mathrm{Pe}_m \ll 1$ (малая скорость фильтрации) диффузионный поток может силь-

но уменьшить концентрацию в камере концентрирования, при $\mathrm{Pe}_m \gg 1$ (большая скорость фильтрации) конвективный поток намного превосходит ограниченный по своей величине диффузионный поток (последним в этом случае можно пренебречь) и концентрация в камере концентрирования совпадает с концентрацией в потоке через мембрану. Этот случай наиболее выгоден для ПД, так как соответствует получению максимально концентрированного рассола.

Величина Pe_m пропорциональна давлению, и оценить критическое давление, соответствующее $\mathrm{Pe}_m \sim 1$, можно из формулы (29), положив в ней $K_{\text{макс}} = \frac{K_{d\,\text{макс}} + 1}{2}$ (как видно из предыдущего, формула (29), строго говоря, применима лишь при $\mathrm{Pe}_m < 1$). Именно эти значения приведены в оценке (11). Наиболее сильное влияние на величину критического давления оказывает значение коэффициента преобразования b. При $b \to 1$ разделение возможно даже при сравнительно низких давлениях.

Ранее предполагалось, что перепады концентрации за пределами мембраны отсутствуют. Однако из-за различия механизмов переноса электролита в мембране и в растворе они неизбежно возникают. Оценим их величину и установим условия, при которых ими можно пренебречь. Рассмотрим процессы переноса через мембрану в пакете и диффузионный слой толщиной δ на ее входной стороне. Конвективный поток противоионов в мембране $j_{vm}^{+} \gg j_{ve}^{+}$ — конвективный поток противоионов в электролите (это соответствует практически интересному случаю $K_{d_{\text{макс}}} \gg 1$). Следовательно, перенос противоионов в электролите осуществляется диффузионным j_{De}^{+} и электромиграционным j_{El}^{+} потоками:

$$j_{vm}^{+} \approx j_{De}^{+} + j_{Ee}^{+}. \tag{49}$$

В силу условия локальной электронейтральности концентрация противоионов C^{+} равна концентрации коионов C^{-}, следовательно, абсолютные величины диффузионных и электромиграционных потоков ко- и противоионов в электролите равны (для простоты положим $D^{+} = D^{-}$), т. е.

$$|j_{De}^{+}| = |j_{De}^{-}|, \tag{50}$$

$$|j_{Ee}^{+}| = |j_{Ee}^{-}|. \tag{51}$$

Но для противоионов потоки (50) и (51) складываются, давая большой поток (49), для коионов они вычитаются, давая очень малую величину потока коионов в мембране:

$$j_{Ee}^{+} + j_{De}^{-} = j_{m}^{-} \approx 0. \tag{52}$$

Отсюда следует, что диффузионный и электромиграционный потоки противоионов равны и

$$j_{vm}^{+} = 2 j_{De}^{+}. \tag{53}$$

Величину j_{Dl}^{+} оценим так:

$$j_{De}^{+} = D_e \frac{\delta C}{\delta},$$

где δC — перепад концентрации в диффузионном слое; D_e — коэффициент диффузии в растворе.

Перепишем выражение (53):

$$\frac{\delta C}{C_1} = \frac{C'}{C_1} \frac{U\delta}{2D} = \frac{K_{d\,\text{макс}} \mathrm{Pe}_e}{2}. \tag{54}$$

Здесь $Pe_e = \frac{U\delta}{D_e}$ — число Пекле для диффузионного слоя. Для оценки (54) предположим, что $\delta \approx \frac{h_e}{2} (h_e = h_1)$. Скорость U можно оценить из требования

$$Pe_m \equiv \frac{Uh_m}{D_m} > 1. \qquad (55)$$

Толщины h_e и h_m связаны условием осуществления мембранного режима (см. параграф 5)

$$\rho_m h_m > \rho_e h_e, \qquad (56)$$

которое можно переписать в виде

$$\frac{h_e}{h_m} \leqslant \frac{D_e C_1}{D_m C'} = \frac{D_e}{D_m} \frac{1}{K_{d\,\text{макс}}}. \qquad (57)$$

Известно, что коэффициент диффузии противоионов в мембране на один-два порядка меньше D_e [8]:

$$D_m \approx \frac{D_e}{10 \div 100}$$

и $\frac{h_e}{h_m} \sim \frac{1}{2} \div 2$ даже при высоких $K_{d\,\text{макс}}$. Подставляя выражения (55) и (57) в (54), получаем

$$\frac{\delta C}{C_1} \leqslant \frac{1}{2}.$$

Таким образом, выполнение условия (56) обеспечивает одновременно и возможность пренебрежения образованием обедненного слоя. Он развивается при $\frac{\delta C}{C_1} \sim 1$, когда конвективный «отсос» противоионов через мембрану протекает настолько интенсивно, что диффузионный поток в электролите не может его питать. В этом случае происходит перераспределение электрического поля, ранее однородного по всей камере разбавления: в обедненном слое поле растет, за его пределами убывает. Величина потока противоионов определяется в этом случае транспортом через диффузионный слой и не зависит больше от скорости течения (насыщение кольцевого тока):

$$j^+_{\text{макс}} \approx 2D_e \frac{C_1}{\delta}$$

и достигается при скоростях, определяемых в соответствии с формулой (54) условием

$$K_{d\,\text{макс}} Pe_e \geqslant 1.$$

Таким образом, выбирая камеры разбавления достаточно тонкими по сравнению с толщиной мембран, можно одновременно выполнить условие мембранного режима (56) и условие слабого развития обедненных слоев (допредельности кольцевого тока), реализация которых выгодна для ПД. Технически это требование может быть реализовано при использовании высокопористых тканевых прокладок между мембранами для задания расстояний между ними. Так, можно сделать камеры разбавления толщиной в десятки микрон. При этом, как показывают оценки, гидродинамическое сопротивление потоку, текущему вдоль мембран, может быть гораздо меньше гидродинамического сопротивления потоку через мембраны и можно избежать сильного падения давления вдоль установки.

Изложенная выше теория позволяет ответить на вопрос: годится ли та или иная мембрана для использования в ПД? Но эта теория, феноменологическая по сути, не может ответить на вопросы: почему данная мембрана обладает именно такими свойствами, можно ли в принципе создать мембраны, более удовлетворяющие требованиям ПД, чем существующие, каковы пути синтеза таких мембран?

Из этой общей, чрезвычайно обширной теоретической проблемы (охватывающей, в сущности, всю теорию кинетических свойств мембран) можно выделить более частные вопросы, которые наиболее важны для ПД. Для практического использования ПД важно, чтобы концентрация вытекающего из мембраны раствора C' составляла несколько молей в литре. Для существующих сейчас мембран величина C' составляет не более 25% полного количества противоионов в мембране. Только такая доля противоионов может быть приведена в движение под действием давления. Можно попытаться установить связь между долей подвижных противоионов и другими характеристиками мембраны. Для этого прежде всего необходимо равновесное распределение ионов в мембране с фиксированными зарядами. Поскольку плотность фиксированных зарядов, а следовательно, и ионов составляет несколько молей в литре, то простые варианты такой равновесной теории полиэлектролитов (такое название целесообразно, поскольку ионообменная мембрана — это гигантская молекула полиэлектролита), основанные на методе Дебая и его улучшениях, работают плохо. Создание более совершенной теории возможно на основе современных методов статистической физики, с успехом применяемых в теории концентрированных растворов электролитов [14, 15]. Далее можно вычислять кинетические коэффициенты с использованием двух различных подходов: 1) макрокинетического, в рамках которого делаются некоторые предположения о динамических свойствах частиц в растворе (вязкости воды, коэффициента диффузии, подвижности в электрическом поле, конвективной подвижности ионов); 2) микрокинетического, в котором сами динамические характеристики частиц выражаются через потенциалы межмолекулярных взаимодействий. С этих позиций могут быть обоснованы предположения, сделанные в макроскопическом подходе, даны ответы на ряд тонких вопросов кинетики ионообменных мембран, например о причинах отклонений от соотношения Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью в электрическом поле [9, 12], различиях между подвижностью ионов в электрическом поле и в гидродинамическом поле — последнее видно из того, что концентрация изопроводимости C'', характеризующая число ионов, подвижных в электрическом поле, выше концентрации C' [5], характеризующей подвижность под действием давления (так, для мембраны МК-40 $C'' = 0{,}39$ моль/л [2], $C' = 0{,}05$ моль/л по данным работ [10, 11]).

Проведение таких исследований способствовало бы созданию мембран с высокими показателями для ПД: большой концентрацией подвижных противоионов C' (5) и большим коэффициентом преобразования b (9). Заметим попутно, что такие мембраны помимо ПД могли бы использоваться в качестве своеобразных источников электроэнергии, непосредственно и с высокой эффективностью преобразующих энергию давления в электроэнергию.

Экспериментальное изучение существующих и вновь синтезируемых мембран применительно к ПД должно быть направлено на получение комплексных данных о кинетических коэффициентах в соответствии с уравнениями (14) — (16) или (17) — (19). Измерение всех шести кинетических коэффициентов на одном и том же образце тем более важно, что из-за значительной неоднородности имеющихся ионообменных мембран воспроизводимость результатов невысока и использование для оце-

нок различных кинетических коэффициентов, измеренных различными авторами, может привести к ошибкам. Неоднородность мембран накладывает существенные ограничения на точность измерения кинетических коэффициентов, следовательно, на точность оценок по предлагаемым формулам. Например, величина b вычисляется как произведение четырех измеряемых величин (9). Если каждая из последних измерена с точностью 5%, то величина b определена с точностью 20%. Однако из сопоставления гидродинамических проницаемостей в режиме тока течения L_{11} и потенциала течения H_{11} можно найти b с точностью 10%:

$$b = 1 - \frac{H_{11}}{L_{11}}.$$

Это свидетельствует о том, что наряду с комплексными измерениями кинетических коэффициентов подобными выполненным в работах [17, 24] полезно осуществить опыты по ПД, в которых можно прямо проверить предлагаемые теоретические формулы.

На пути применения ПД в опреснении стоит еще много проблем, которые необходимо будет решить. Перечислим основные из них.

1. Как будут работать мембраны в условиях сильного всестороннего сжатия?

2. Можно ли добиться высокой гидродинамической проницаемости мембран и высокой производительности установки?

3. Какова максимальная концентрация исходного раствора, до которой работает ПД? Дело в том, что кинетические коэффициенты L_{12}, L_{11} (1), (2), по которым определяется C', сами зависят от C_0. Анализ экспериментальных данных [10, 11, 21] показывает, что в большинстве случаев C' несколько возрастает с ростом C_0 и необходимо исследовать неравенство $C_0 < C'(C_0)$.

4. Какова минимальная концентрация опресненной воды, которую можно получить при ПД? По мере опреснения исходного раствора его сопротивление увеличивается и пакет мембранного режима может перейти в растворный, что сопровождается сильным уменьшением $K_{d_{\text{макс}}}$ и эффективности процесса в целом.

Ответ на эти вопросы позволит конкретизировать техническую схему ПД и уточнить режим работы, характеризуемый концентрациями исходного, опресненного и сконцентрированного растворов, объемной долей пресной воды, производительностью и т. д.

Несомненно, что при использовании мембран с высокими показателями ПД в своем пакетном варианте найдет применение в технологии воды как эффективный метод концентрирования солоноватых вод.

9. ВЫВОДЫ

Пьезодиализ — процесс разделения с помощью заряженных мембран, использующий явление тока течения. При приложении давления к мембране возникает ток течения, который переносит ионы из камеры высокого давления (разбавления) в камеру низкого давления (концентрирования).

На основе феноменологической теории ПД выделены параметры мембран, наиболее существенные для успешного осуществления процесса: концентрация вытекающего из мембраны раствора (желательно не менее 1 моль/л), коэффициент преобразования (9) (желательно не менее 0,8), гидродинамическая проницаемость (желательно более 10^{-6} см/с·атм). Приведены формулы, на основе которых можно определить физические и технические характеристики ПД.

Кратко обсуждены результаты изучения мозаичных мембран для ПД. Указано, что синтез мозаичных мембран с оптимальным набором

свойств — очень сложная экспериментальная проблема, существующие теоретические модели ПД применительно к мозаикам работают плохо из-за сложности их геометрической структуры.

В связи с этим представляется необходимым более тщательно изучить возможности пакетного варианта ПД, и прежде всего произвести оценку свойств имеющихся ионообменных мембран по предложенной методике. Приведенные оценки некоторых мембран по имеющимся в литературе данным дают обнадеживающие результаты.

Поэтому полезно осуществить комплексные измерения кинетических коэффициентов мембран, которые дали бы более надежную основу для оценок, чем использование отрывочных опубликованных данных.

Определены основные требования к конструкции и режиму работы пьезодиализатора: камеры разбавления должны быть достаточно тонкими в соответствии с требованием (56). Давление, при котором протекает процесс, должно быть достаточным для выполнения условия (55).

1. *Гребенюк В. Д.* Электродиализ.— Киев : Техніка, 1974.— 156 с.
2. *Гребенюк В. Д., Певницкая М. В., Гнусин Н. П.* Соотношение электрохимических свойств ионообменных смол и изготовление на их основе гетерогенных мембран.— Журн. приклад. химии, 1969, **42**, № 3, с. 578—584.
3. *Гроот С. де, Мазур П.* Неравновесная термодинамика.— М.: Мир, 1964.— 456 с.
4. *Духин С. С.* Электропроводность и электрохимические свойства дисперсных систем.— Киев : Наук. думка, 1975.— 246 с.
5. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез.— М.: Наука, 1976.— 326 с.
6. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация.— М.: Химия, 1978.— 348 с.
7. *Лурье А. А.* Сорбенты и хроматографические носители.— М.: Химия, 1972.— 308 с.
8. *Маринский Я. А.* Интерпретация ионообменных явлений.— В кн.: Ионный обмен /Под ред. Я. А. Маринского/. М.: Мир, 1968, с. 1—75.
9. *Николаев Н. И., Филимонова А. М., Туницкий Н. Н.* Связь между электропроводностью и самодиффузией противоионов в ионитах и механизм переноса противоионов в них.— Журн. физ. химии, 1969, **43**, № 5, с. 1249—1255.
10. *Певницкая М. В., Козина А. А., Евсеев Н. Г.* Электроосмотическая проницаемость ионных мембран.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, № 9, вып. 4, с. 137—142.
11. *Певницкая М. В., Козина А. А.* Гидродинамическая проницаемость промышленных ионообменных мембран.— Журн. прикл. химии, 1974, **47**, № 3, с. 583—590.
12. *Середин Б. И., Николаев Н. И., Родин Н. Н.* О связи между электропроводностью и самодиффузией в ионообменных мембранах различного типа.— Журн. физ. химии, 1971, **45**, № 7, с. 1751—1753.
13. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии.— Л.: Химия, 1974.— 368 с.
14. *Юхновский И. Р.* Некоторые вопросы современного состояния теории равновесных систем заряженных частиц.— Укр. физ. журн., 1969, **14**, № 5, с. 705—711.
15. *Юхновский И. Р.* Выделение системы отсчета в методе коллективных переменных.— Киев, 1974.— 33 с.— (ИТФ АН УССР. Препринт ИТФ АН УССР 74—149).
16. *Dresner L.* Ionic transport through ion-exchange membranes in hyperfiltration and piezodialysis.— Desalination, 1974, **15**, N 2, p. 109—127.
17. *Foley J., Klinovski R., Mears P.* Differential conductance coefficients in a cation-exchange membranes.— Proc. Roy. Soc. London A, 1974, **336**, N 2, p. 327—336.
18. *Gardner C. R., Weinstein J. N., Caplan S.* Transport properties of charge-mosaic membranes. III. Piesodialysis.— Desalination, 1973, **12**, N 1, p. 19—33.
19. *Hoffer E., Kedem O.* Hyperfiltration in charged membranes.— J. Phys. Chem., 1972, **76**, N 24, p. 3638—3641.
20. *Leitz F. B.* Research on piezodialysis.— Washington, 1974.— Pt. 4. 110 p. (Office Saline Water U. S. Dep. Interior; Res. Develop. Rept. N 988).
21. *Leitz F. B.* Piezodialysis.— In Membrane separation processes/Ed. by P. Mears. Amsterdam : Elsevier, 1976, p. 261—295.
22. *Leitz F. B., Shorr J.* Development of membranes and resins for piezodialysis.— Desolination, 1974, **14**, N 1, p. 11—20.
23. *Lopatin G., Neweu H., Bishop A.* et al. Ionic bloc copolimers as piezodialysis membranes.— Washington, 1971.— 116 p.— (Office Saline Water U. S. Dep. Interior; Res. Develop. Rept. N 690).
24. *Paterson R., Gardner C. R.* Comparison of the transport properties of normal and expanded forms of a cation-exchange membrane by use of an irreversible thermodinamic approach.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1, 1975, N 11, p. 2030—2040.
25. *Weinstein J. N., Bunoll B., Yanowiz I.* et al. Water transport in charged-mosaic membranes.— Polimer preprints, 1968. **9**, N 8, p. 1564—1570.

26. *Weinstein J. N., Bunov B. J., Caplan S. R.* Transport properties of charge-mosaic membranes. I. Theoretical model.— Desalination, 1972, **11**, N 3, p. 341—377.
27. *Weinstein J. N., Caplan S. R.* Charge-mosaic membranes.— Washington, 1974,— 340 p. (Office Saline Water US Dep. Interior; Res. Develop. Rept. N 987).
28. *Weinstein J. N., Misra B. M., Kalit D., Caplan S. R.* Transport properties of charge-mosaic membranes. II. Experimental studies.— Desalination, 1973, **12**, N 1, p. 1—18.
29. *Yamabe J., Umesalta K., Yoshida* S. *et al.* Piezodialysis: styrene-butadiene copolymer membranes.— Desalination, 1974, **15**, N 1, p. 127—135.

Институт коллоидной химии и
химии воды АН УССР

Поступила в редколлегию
22.11.79